



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Commissioner for Patents, Box PCT
United States Patent and Trademark Office
Washington, D.C. 20231
www.uspto.gov

U.S. APPLICATION NO.	FIRST NAMED APPLICANT	ATTY. DOCKET NO.
09/857912	IJIMA	Y 113197-010

MICHAEL J. LEONARD
BELL BOYD & LLOYD
P.O. BOX 1135
CHICAGO, IL 60690 1135

INTERNATIONAL APPLICATION NO.

PCT/JP00/07213

I.A. FILING DATE	PRIORITY DATE
18 OCT 00	18 OCT 99

DATE MAILED:

**NOTIFICATION OF ACCEPTANCE OF APPLICATION UNDER 35 U.S.C. 371
AND 37 CFR 1.494 OR 1.495**

1. The applicant is hereby advised that the United States Patent and Trademark Office in its capacity as ☒ a Designated Office (37 CFR 1.494), ☐ an Elected Office (37 CFR 1.495), has determined that the above-identified international application has met the requirements of 35 U.S.C. 371, and is **ACCEPTED** for national patentability examination in the United States Patent and Trademark Office.

2. The United States Application Number assigned to the application is shown above and the relevant dates are:

11 Jun 01	11 Jun 01
DATE OF RECEIPT OF	DATE OF RECEIPT OF ALL
35 U.S.C. 371(c)(1), (c)(2) and (c)(4) REQUIREMENTS	35 U.S.C. 371 REQUIREMENTS

A Filing Receipt (PTO-103X) will be issued for the present application in due course. **THE DATE APPEARING ON THE FILING RECEIPT AS THE "FILING DATE" IS THE DATE ON WHICH THE LAST OF THE 35 U.S.C. 371 REQUIREMENTS HAS BEEN RECEIVED IN THE OFFICE. THIS DATE IS SHOWN ABOVE.** The filing date of the above-identified application is the international filing date of the international application (Article 11(3) and 35 U.S.C. 363). Once the Filing Receipt has been received, send all correspondence to the Group Art Unit designated thereon.

3. ☐ A request for immediate examination under 35 U.S.C. 371(f) was received on _____ and the application will be examined in turn.

4. The following items have been received:

- ☒ U.S. Basic National Fee.
- ☒ Copy of the international application.
- ☒ Translation of the international application into English.
- ☒ Oath or Declaration of inventors(s).
- ☐ Copy of Article 19 amendments. ☐ Translation of Article 19 amendments into English.
The Article 19 amendments ☐ have ☐ not been entered.
- ☐ The International Preliminary Examination Report in English and its Annexes, if any.
- ☐ Copy of the Annexes to the International Preliminary Examination Report (IPER).
☐ Translation of Annexes to the IPER into English.
The Annexes ☐ have ☐ not been entered.
- ☐ Preliminary amendment(s) filed _____ and _____.
- ☒ Information Disclosure Statement(s) filed 11 Jun 01 and _____.
- ☒ Assignment document.
- ☐ Power of Attorney and/or Change of Address.
- ☐ Substitute specification filed _____.
- ☐ Indication of Small Entity Status.
- ☒ Priority Document.
- ☒ Copy of the International Search Report ☒ and copies of the references cited therein.
- ☐ Other:

Applicant is reminded that any communication to the United States Patent and Trademark Office must be mailed to the address given in the heading and include the U.S. application no. shown above (37 CFR 1.5).

Mamie P. Person *MP*

Telephone: 703-305-3737



PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 PC-8410	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/07213	国際出願日 (日.月.年) 18.10.00	優先日 (日.月.年) 18.10.99
出願人(氏名又は名称) 株式会社フジクラ		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 6 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☒ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

第Ⅲ欄 要約（第1ページの5の続き）

本発明の目的は、超電導特性に優れた酸化物超電導導体を得ることである。酸化物超電導導体（22）は、多結晶基材（A）と、その被成膜面上に形成された多結晶薄膜（B）と、その上に形成された酸化物超電導層（C）とからなる。多結晶薄膜（B）は、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 などの組成式で示される希土類酸化物C型の結晶構造を有する酸化物の結晶粒（20）からなり、多結晶基材（A）の被成膜面と平行な面に沿う結晶粒（20）の同一結晶軸が構成する粒界傾角は30度以下である。この多結晶薄膜（B）はイオンビームアシスト法により形成される。多結晶薄膜（B）の形成後、酸化物超伝導層（C）が形成される。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ C30B29/22, H01B12/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ C30B1/00-35/00, H01B12/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2001年
日本国登録実用新案公報	1994-2001年
日本国実用新案登録公報	1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

y2o3, yttria, buffer, tape, supercond?, ion(w)beam, assist?, ibad, laser, target, depo?,

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-053967, A(株式会社フジクラ), 26. 2月. 1999(26. 02. 99), 4欄24-26行, 4欄47-49行, 5欄34-36行, 6欄8-9行, 図1, 図7	1-7
X	ICHINOSE A. et al., "Deposition of Y2O3 buffer layers on biaxially-textured metal substrates," Physica C, Vol. 302, No. 1, 10 June 1998, pp. 51-56, See the whole document	1, 2, 4, 5
A	JP, 10-231122, A(株式会社フジクラ), 2. 9月. 1998(02. 09. 98), & WO, 98/17846, A1 & EP, 872579, A1	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 01. 01

国際調査報告の発送日

23.01.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

五十 棲 毅

4G

9440

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C30B29/22, H01B12/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C30B1/00-35/00, H01B12/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE
y2o3, yttria, buffer, tape, supercond?, ion(w)beam, assist?, ibad, laser, target, depo?,

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 11-053967, A (Fujikura Ltd.), 26 February, 1999 (26.02.99), Column 4, lines 24 to 26; Column 4, lines 47 to 49; Column 5, lines 34 to 36; Column 6, lines 8 to 9; Figs. 1, 7	1-7
X	ICHINOSE A. et al., "Deposition of Y2O3 buffer layers on biaxially-textured metal substrates," Physica C, Vol. 302, No. 1, 10 June 1998, pp. 51-56, See the whole document	1,2,4,5
A	JP, 10-231122, A (Fujikura Ltd.), 02 September, 1998 (02.09.98) & WO, 98/17846, A1 & EP, 872579, A1	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 January, 2001 (12.01.01)

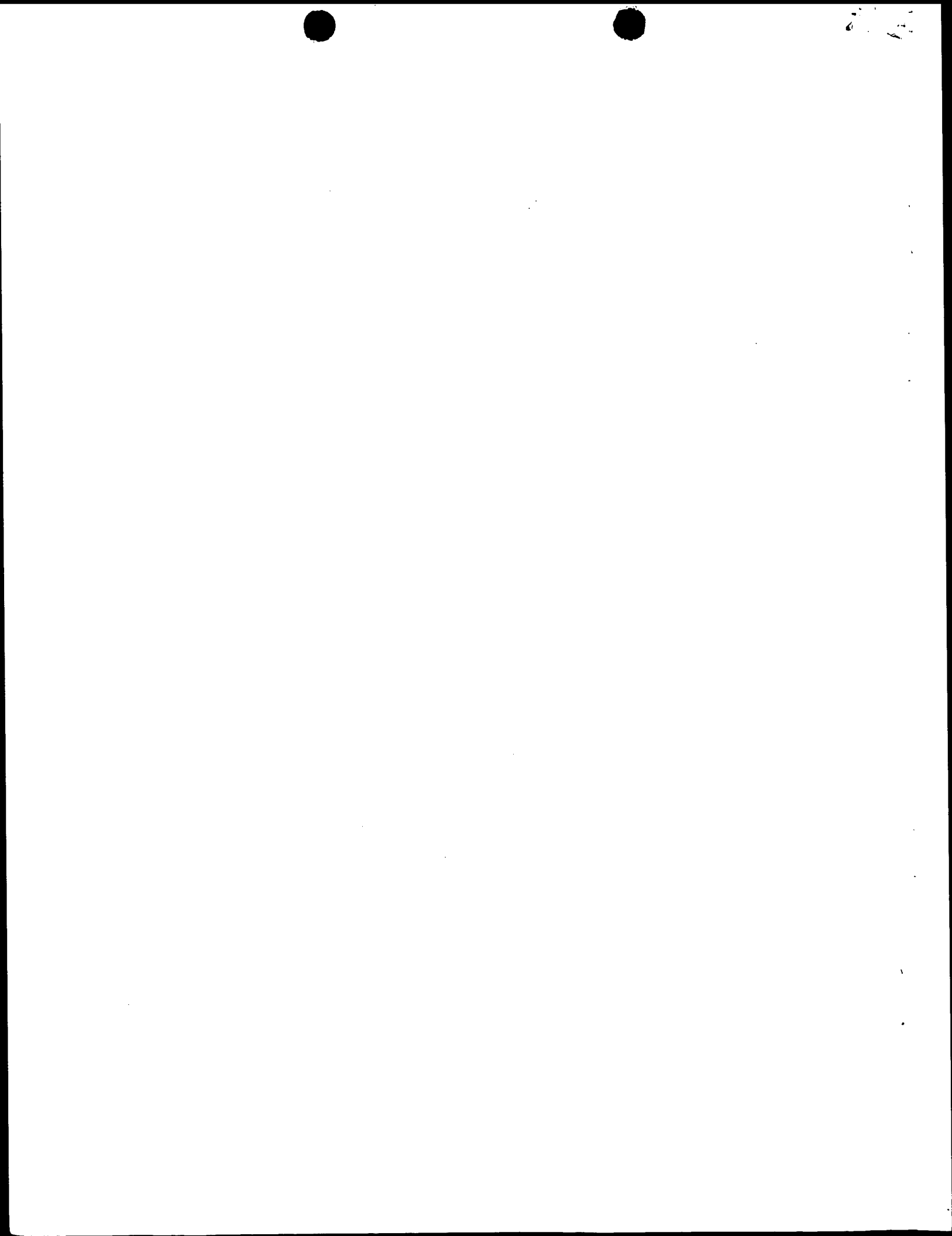
Date of mailing of the international search report
23 January, 2001 (23.01.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C30B29/22, H01B12/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C30B1/00-35/00, H01B12/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

y2o3, yttria, buffer, tape, supercond?, ion(w)beam, assist?, ibad, laser, target, depo?,

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-053967, A(株式会社フジクラ), 26. 2月. 1999 (26. 02. 99), 4欄24-26行, 4欄47-49行, 5欄34-36行, 6欄8-9行, 図1, 図7	1-7
X	ICHINOSE A. et al., "Deposition of Y2O3 buffer layers on biaxially-textured metal substrates," Physica C, Vol. 302, No. 1, 10 June 1998, pp. 51-56, See the whole document	1, 2, 4, 5
A	JP, 10-231122, A(株式会社フジクラ), 2. 9月. 1998 (02. 09. 98), & WO, 98/17846, A1 & EP, 872579, A1	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 01. 01

国際調査報告の発送日

23.01.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

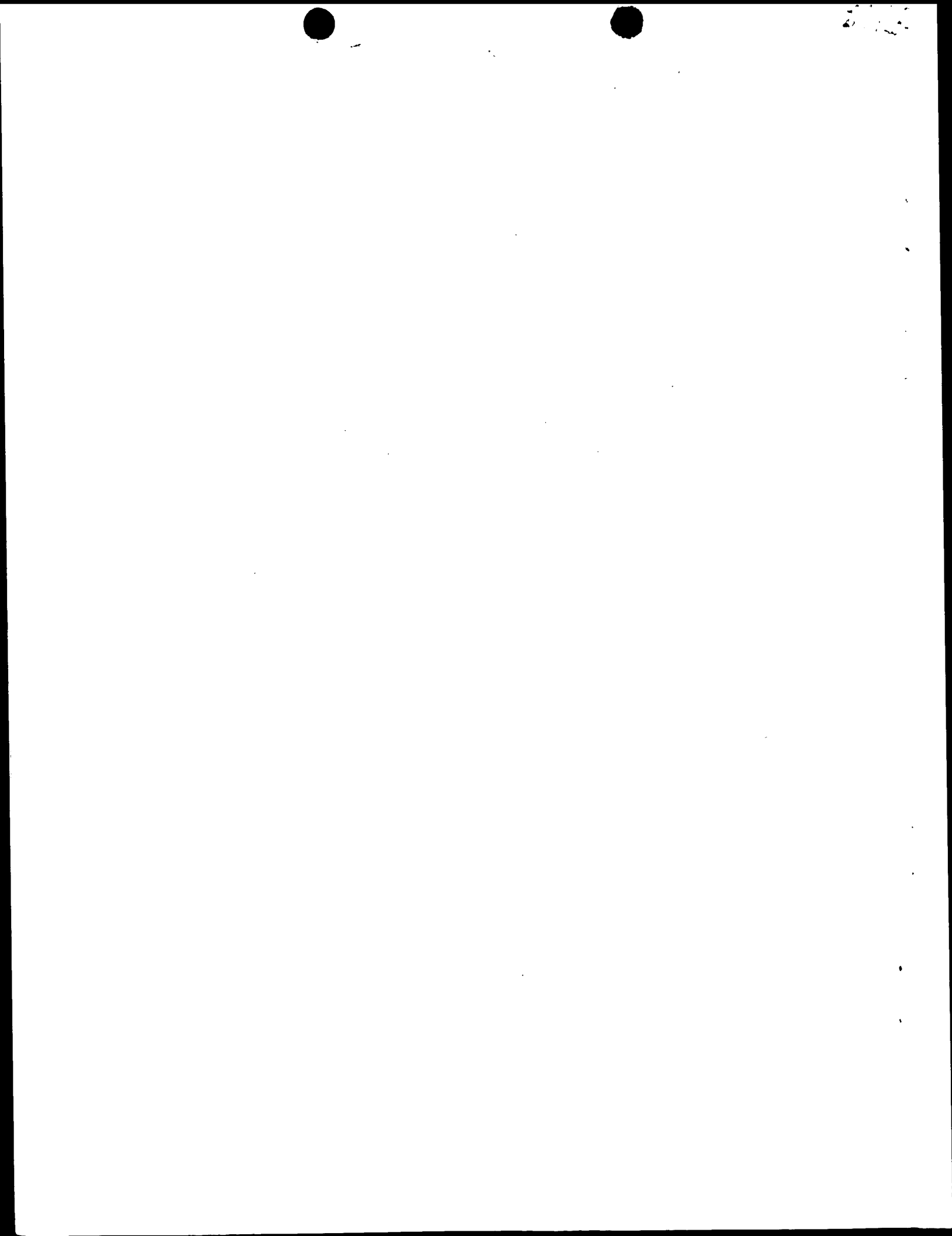
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

五十 棲 毅

4 G 9 4 4 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 4 月 26 日 (26.04.2001)

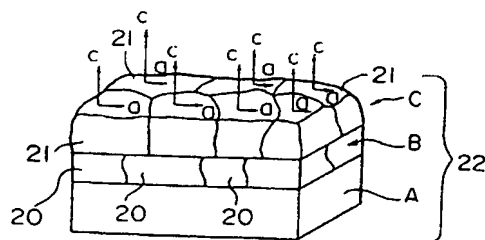
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/29293 A1

- (51) 国際特許分類: C30B 29/22, H01B 12/06 東京都港区新橋5丁目34番3号 栄進開発ビル6階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/07213
- (22) 国際出願日: 2000 年 10 月 18 日 (18.10.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平 11/295977
1999 年 10 月 18 日 (18.10.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 フジクラ (FUJIKURA LTD.) [JP/JP]; 〒135-8512 東京都江東区木場一丁目5番1号 Tokyo (JP). 財団法人 国際超電導産業技術研究センター (INTERNATIONAL SUPERCONDUCTIVITY TECHNOLOGY CENTER, THE JURIDICAL FOUNDATION) [JP/JP]; 〒105-0004
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 飯島康裕 (IIJIMA, Yasuhiro) [JP/JP]. 木村真理子 (KIMURA, Mariko) [JP/JP]. 斉藤 隆 (SAITO, Takashi) [JP/JP]; 〒135-8512 東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会社 フジクラ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士 志賀正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): DE, US.
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYCRYSTALLINE THIN FILM AND ITS PRODUCTION, AND OXIDE SUPERCONDUCTOR AND METHOD FOR ITS PRODUCTION

(54) 発明の名称: 多結晶薄膜とその製造方法および酸化物超電導体とその製造方法



(57) Abstract: An oxide superconductor (22) characterized as comprising a polycrystalline substrate (A), a polycrystalline thin film (B) formed on the surface thereof to have a formed film, and an oxide superconductor layer (C) formed on the film, wherein the polycrystalline thin film (B) comprises crystal grains (20) having a crystal structure of C type of a rare earth oxide represented by an empirical formula such as Y_2O_3 or Sc_2O_3 , and the grain boundary canted angles which are formed by same crystal axes of grains (20) along a plane parallel to the surface of the polycrystalline substrate to have a formed film thereon are 30° or less. The polycrystalline thin film (B) is formed by the ion beam assisting method. After the formation of the polycrystalline thin film (B), the oxide superconductor layer (C) is formed.

[続葉有]

WO 01/29293 A1



(57) 要約:

本発明の目的は、超電導特性に優れた酸化物超電導導体を得ることである。酸化物超電導導体(22)は、多結晶基材(A)と、その被成膜面上に形成された多結晶薄膜(B)と、その上に形成された酸化物超電導層(C)とからなる。多結晶薄膜(B)は、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 などの組成式で示される希土類酸化物C型の結晶構造を有する酸化物の結晶粒(20)からなり、多結晶基材(A)の被成膜面と平行な面に沿う結晶粒(20)の同一結晶軸が構成する粒界傾角は30度以下である。この多結晶薄膜(B)はイオンビームアシスト法により形成される。多結晶薄膜(B)の形成後、酸化物超伝導層(C)が形成される。

1
明細書

多結晶薄膜とその製造方法および酸化物超電導導体とその製造方法

技術分野

本発明は結晶方位の整った希土類酸化物C型の結晶構造を有する多結晶薄膜およびその製造方法と、結晶方位の整った希土類酸化物C型の結晶構造を有する多結晶薄膜と酸化物超電導層を有し、超電導特性に優れた酸化物超電導導体およびその製造方法に関する。

背景技術

近年になって発見された酸化物超電導体は、液体窒素温度を超える臨界温度を示す優れた超電導体であるが、現在、この種の酸化物超電導体を実用的な超電導体として使用するためには、種々の解決すべき問題点が存在している。その問題点の1つが、酸化物超電導体の臨界電流密度が低いという問題である。

前記酸化物超電導体の臨界電流密度が低いという問題は、酸化物超電導体の結晶自体に電氣的な異方性が存在することが大きな原因となっており、特に酸化物超電導体はその結晶軸のa軸方向とb軸方向には電気を流し易いが、c軸方向には電気を流しにくいことが知られている。このような観点から酸化物超電導体を基材上に形成してこれを超電導導体として使用するためには、基材上に結晶配向性の良好な状態の酸化物超電導体を形成し、しかも、電気を流そうとする方向に酸化物超電導体の結晶のa軸あるいはb軸を配向させ、その他の方向に酸化物超電導体のc軸を配向させる必要がある。

そこで従来、金属テープなどの基材上に、スパッタ装置を用いてMgOやSrTiO₃などの結晶配向性の良好な中間層を被覆し、この中間層上に酸化物超電導層を形成することが行なわれている。ところがこの種の中間層上にスパッタ装置により形成した酸化物超電導層は、これらの材料からなる単結晶基材上に形成された酸化物超電導層（例えば、臨界電流密度数10万A/cm²）よりもかなり低い臨界電流密度（例えば、1000～10000A/cm²程度）しか示さ

2
ないという問題があった。これは、以下に説明する理由によるものと考えられる。

図14は、金属テープなどの多結晶体の基材1上にスパッタ装置により中間層2を形成し、この中間層2上にスパッタ装置により酸化物超電導層3を形成した酸化物超電導体の断面構造を示すものである。図14に示す構造において、酸化物超電導層3は多結晶状態であり、多数の結晶粒4が無秩序に結合した状態となっている。これらの結晶粒4の1つ1つを個々に見ると各結晶粒4の結晶のc軸は基材表面に対して垂直に配向しているものの、a軸とb軸は無秩序な方向を向いているものと考えられる。

このように酸化物超電導層の結晶粒毎にa軸とb軸の向きが無秩序になると、結晶配向性の乱れた結晶粒界において超電導状態の量子的結合性が失われる結果、超電導特性、特に臨界電流密度の低下を引き起こすものと思われる。

また、前記酸化物超電導体がa軸およびb軸配向していない多結晶状態となるのは、その下に形成された中間層2がa軸およびb軸配向していない多結晶状態であるために、酸化物超電導層3を成膜する場合に、中間層2の結晶に整合するように酸化物超電導層3が成長するためであると思われる。

そこで本発明者らは先に、特殊な方法を用いて多結晶基材上にa軸とb軸の配向性を良好にしたYSZ（イットリウム安定化ジルコニア）の中間層を形成し、この中間層上に酸化物超電導層を成膜するならば、良好な臨界電流密度を発揮する酸化物超電導体を製造可能なことを見出し、この技術に関し、特願平4-293464号明細書、特願平8-214806号明細書、特願平8-272606号明細書、特願平8-272607号明細書などにおいて特許出願を行っている。

これらの特許出願に係る技術は、YSZのターゲットを用いて多結晶基材上に成膜する際に、多結晶基材の被成膜面に対して斜め方向からAr⁺などのイオンビームを同時照射するイオンビームアシストを行うことで結晶配向性の悪いYSZの結晶を選択的に除去し、結晶配向性の良好なYSZの結晶を選択的に堆積させることができ、これにより結果的に配向性の優れたYSZの中間層を成膜することができる技術であった。

本願発明者らが先に特許出願した技術によれば、a軸およびb軸が良好に配向

したY S Zの多結晶薄膜を得ることができ、この多結晶薄膜上に形成した酸化物超電導体は良好な臨界電流密度を発揮することを確認することができたので、本願発明者らは更に別の材料から、より好ましい多結晶薄膜層を製造する技術の研究に着手した。

ここで図15は、本発明者らが最近において使用している酸化物超電導体の一例の断面構造を示す。この例の酸化物超電導体Dは、金属テープの基材5の上にY S ZあるいはMgOの配向制御中間層6を先に説明した技術を用いて成膜し、次いで Y_2O_3 の反応防止中間層7を形成し、その上に酸化物超電導層8を形成した4層構造のものである。

このような4層構造を採用したのは、 $Y:Ba_2Cu_3O_{7-x}$ なる組成の酸化物超電導層を得るためには、スパッタ等の成膜法により目的の組成の酸化物超電導層を成膜した後、数100度に加熱する熱処理を行う必要があり、この熱処理時の加熱によってY S Zと $Y:Ba_2Cu_3O_{7-x}$ なる組成の酸化物超電導層との間で元素の拡散反応が進行する場合があります、超電導特性が劣化するおそれを有するのでこの拡散反応を防止するためである。ここで、配向制御中間層6を構成するY S Zの結晶は立方晶系の結晶構造を有し、 $Y:Ba_2Cu_3O_{7-x}$ なる組成の酸化物超電導層はペロブスカイト型と称される結晶構造を有し、いずれも面心立方構造の1種であり、近似する結晶格子を有するが、両結晶格子の間の格子の大きさには5%程度の差異を有する。例えば、Y S Zの立方格子の角部に位置する原子と立方格子の面の中央部に位置する原子との最隣接原子間距離は 3.63 \AA (0.363 nm)、 Y_2O_3 の同様の最隣接原子間距離は 3.75 \AA (0.375 nm)、 $Y:Ba_2Cu_3O_{7-x}$ なる組成の酸化物超電導層の同様の最隣接原子間距離は 3.81 \AA (0.381 nm)であり、 Y_2O_3 がY S Zと $Y:Ba_2Cu_3O_{7-x}$ の中間の値を示すので、格子の大きさの差異を埋めるためにも有利であり、組成も近いので反応防止層としては有利であると考えている。

ところが、図15に示すような4層構造では、必要な層の数が大きくなり、製造工程が増加する問題がある。

そこで本発明者らは、金属テープの基材5の上に直に配向性の良好な Y_2O_3 の反応防止中間層7を形成する目的から、本発明者らが先に特許出願したイオンビー

4
ムアシスト技術を適用して基材 5 上に Y_2O_3 の反応防止中間層 7 を成膜してみたが、従来のイオンビームアシスト技術の成膜条件では配向性の良好な Y_2O_3 の反応防止中間層 7 を成膜することができなかった。

ところで、前記酸化物超電導体の応用分野以外において、多結晶体の基材上に各種の配向膜を形成する技術が利用されている。例えば光学薄膜の分野、光磁気ディスクの分野、配線基板の分野、高周波導波路や高周波フィルタ、空洞共振器などの分野であるが、いずれの技術においても基材上に膜質の安定した配向性の良好な多結晶薄膜を形成することが課題となっている。即ち、多結晶薄膜の結晶配向性が良好であるならば、その上に形成される光学薄膜、磁性薄膜、配線用薄膜などの質が向上するわけであり、更に基材上に結晶配向性の良好な光学薄膜、磁性薄膜、配線用薄膜などを直接形成できるならば、なお好ましい。

発明の開示

本発明は前記課題を解決するためになされたもので、本発明者らが先に提供しているイオンビームアシスト法を応用し、基材上に配向性の良好な Y_2O_3 などの希土類酸化物 C 型の多結晶層を形成するべく研究を重ねた結果、完成されたもので、基材の被成膜面に対して直角向きに希土類酸化物 C 型の酸化物の結晶粒の結晶軸の c 軸を配向させることができると同時に、被成膜面と平行な面に沿って希土類酸化物 C 型の結晶粒の結晶軸の a 軸および b 軸を揃えることができ、結晶配向性に優れた希土類酸化物 C 型の結晶粒の多結晶薄膜を提供すること、および結晶配向性に優れた希土類酸化物 C 型の結晶粒の多結晶薄膜を備え、結晶配向性に優れた酸化物超電導層を備えた酸化物超電導体の提供を目的とする。

本発明は前記課題を解決するために、多結晶薄膜において、

多結晶基材の被成膜面上に形成された Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、

Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Pm_2O_3 のいずれかの組成式で示される希土類酸化物 C 型の結晶構造を有する酸化物の結晶粒を主体としてなり、前記多結晶基材の被成膜面と平行な面に沿う前記多結晶薄膜の各結晶粒の同一結晶軸が構成する粒界傾角が 30 度以下にされてな

ることを特徴とする。

前記構成において、前記多結晶基材をNi合金の耐熱性の金属テープから構成し、多結晶薄膜を Y_2O_3 から構成することができる。

本発明の多結晶薄膜の製造方法は前記課題を解決するために、多結晶薄膜の製造方法において、

前記多結晶薄膜は、多結晶基材の被成膜面上に形成された Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Pm_2O_3 のいずれかの組成式で示される希土類酸化物C型の結晶構造を有する酸化物の結晶粒からなり、前記多結晶基材の被成膜面と平行な面に沿う前記結晶粒の同一結晶軸が構成する粒界傾角を30度以下にしてなるものであり、

前記多結晶薄膜の構成元素のターゲットから発生させた構成粒子を多結晶基材上に堆積させる際に、多結晶基材の温度を200℃以上、400℃以下の範囲に設定しイオンソースが発生させるイオンビームとして、 Kr^+ のイオンビーム、 Xe^+ のイオンビームあるいはこれらの混合イオンビームを用い、前記イオンビームのイオンビームエネルギーを100 eV以上、300 eV以下の範囲に調整し、前記イオンビームを基材の被成膜面の法線に対して50度以上、60度以下の入射角度で照射しながら前記構成粒子を基材上に堆積させることを特徴とする。

本発明の酸化物超電導導体は前記課題を解決するために、酸化物超電導導体において、

多結晶基材と、この多結晶基材の被成膜面上に形成された多結晶薄膜と、この多結晶薄膜上に形成された酸化物超電薄層とを具備してなり、

前記多結晶薄膜は、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Pm_2O_3 のいずれかの組成式で示される希土類酸化物C型の結晶構造を有する酸化物の結晶粒からなり、前記多結晶基材の被成膜面と平行な面に沿う前記結晶粒の同一結晶軸が構成する粒界傾角を30度以下にしてなることを特徴とする。

本発明の酸化物超電導導体の製造方法は前記課題を解決するために、酸化物超電導導体の製造方法において、

前記酸化物超電導体は、多結晶基材と、この多結晶基材の被成膜面上に形成された多結晶薄膜と、この多結晶薄膜上に形成された酸化物超電導層とを具備してなり、前記多結晶薄膜は Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Pm_2O_3 のいずれかの組成式で示される希土類酸化物C型の結晶構造を有する酸化物の結晶粒からなり、前記多結晶基材の被成膜面と平行な面に沿う前記結晶粒の同一結晶軸が構成する粒界傾角を30度以下にしてなるものであり、

前記多結晶薄膜の構成元素のターゲットから発生させた構成粒子を多結晶基材上に堆積させる際に、多結晶基材の温度を200℃以上、400℃以下の範囲に設定し、イオンソースが発生させるイオンビームとして、 Kr^+ のイオンビーム、 Xe^+ のイオンビームあるいはこれらの混合イオンビームを用い、前記イオンビームのイオンビームエネルギーを100 eV以上、300 eV以下の範囲に調整し、前記イオンビームを基材の被成膜面の法線に対して50度以上、60度以下の入射角度で照射しながら前記構成粒子を基材上に堆積させて多結晶薄膜を形成し、この後に多結晶薄膜上に酸化物超電導層を形成することを特徴とする。

多結晶基材上に形成された Y_2O_3 などの希土類酸化物C型の多結晶薄膜は、その上に酸化物系の超電導層を設けた場合に、従来のYSZの多結晶薄膜よりも種々の点で有利であると考えられる。

第1に、YSZの結晶において主体となる ZrO_2 の格子定数は5.14 Å (0.514 nm) であり、この ZrO_2 の面心立方格子において面の中央に位置する原子と面のコーナ部分に位置する原子の間隔（最隣接原子間距離）は3.63 Å (0.363 nm) であるとする、 Y_2O_3 の結晶の格子定数が5.3 Å (0.53 nm) であり、最隣接原子間距離は3.75 Å (0.375 nm) となり、これらに対して $YBaCuO_{7-x}$ なる組成の酸化物超電導体の最隣接原子間距離が3.9 Å (0.39 nm) であることを考慮し、3.9 Å (0.39 nm) の $2^{1/2}$ 倍（ルート2倍）が格子定数の5.4～5.5 Å (0.54～0.55 nm) であることを考慮すると、YSZの多結晶薄膜よりも Y_2O_3 の多結晶薄膜の方が結晶の整合性の面では有利であると考えられる。即ち、イオンビームアシスト法を実施して多結晶薄膜の原子を堆積させる際に、最隣接原子間の距離が近いものの方が、原子の正規

7
 な堆積がなされ易いものと考えている。また、 Y_2O_3 が希土類酸化物C型の結晶構造であるので、希土類酸化物C型において近似する結晶格子のものとして、 Sc_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Pm_2O_3 のいずれかの組成式で示される希土類酸化物C型の結晶構造を有するものを適用できる。

次に、本発明者らの研究により、 YSZ の多結晶薄膜と $YBaCuO_{x-1}$ 酸化物超電導体層との界面は、製造時の加熱処理あるいは熱処理等の熱拡散によって $BaZrO_3$ を生じやすいと考えているが、 Y_2O_3 の多結晶薄膜と $YBaCuO_{x-1}$ 酸化物超電導体層との界面は $700 \sim 800^{\circ}C$ 程度の加熱条件では安定なので、この面においても Y_2O_3 の多結晶薄膜が有望である。

本発明によれば、粒界傾角が 30 度以下の結晶配向性に優れた Y_2O_3 等の希土類酸化物C型の結晶粒からなる多結晶薄膜が多結晶基材上に形成されたものであり、このような結晶配向性に優れた Y_2O_3 等の希土類酸化物C型の多結晶薄膜であるならば、その上に形成される種々の薄膜の下地層として好適であり、形成する薄膜が超電導層であるならば、超電導特性に優れたものが得られ、形成する薄膜が光学薄膜であるならば光学特性に優れ、形成する薄膜が磁性薄膜であるならば磁気特性に優れ、形成する薄膜が配線用薄膜であるならば配線抵抗や欠陥の少ない薄膜を得ることができる。

多結晶薄膜に用いる希土類酸化物C型の酸化物として、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Pm_2O_3 のいずれかの組成式で示される酸化物を適用することができる。

用いる多結晶基材として Ni 合金の耐熱性の金属テープを用いることができ、金属テープ上に Y_2O_3 等の希土類酸化物C型の結晶粒からなる多結晶薄膜を備えたものを得ることができる。

次に本発明方法においては、多結晶基材上に Y_2O_3 のターゲットの粒子を堆積させる際に同時にイオンビームの照射条件として、基材を $200 \sim 400^{\circ}C$ 、イオンビームエネルギーを $100 \sim 300 eV$ 、イオンビームの入射角度を被成膜面

の法線に対して $50 \sim 60$ 度とするので、従来技術では多結晶基材上に良好な配向性をもって直接成膜不可能であった Y_2O_3 の多結晶薄膜を備えたものを得ることができる。

多結晶基材上に直接 Y_2O_3 の多結晶薄膜を得ることができるので、更に YSZ 多結晶薄膜と積層する必要はなくなり、多結晶基材上に結晶配向性の良好な膜を形成する場合の積層数を削減して工程の簡略化に寄与する。

次に、前記のような結晶配向性に優れた Y_2O_3 の多結晶薄膜上に酸化物超電導層を成膜するならば、結晶配向性に優れた酸化物超電導層を形成できるので、高い臨界電流密度を示し、臨界電流値の高い酸化物超電導層を得ることができる。これは、 Y_2O_3 の多結晶薄膜であるならば、 YSZ の多結晶薄膜の場合よりも更に酸化物超電導層との結晶整合性に優れているので、 YSZ の多結晶薄膜を用いる場合よりも更に良好な結晶配向性の酸化物超電導層を得ることができる可能性を有するためである。

更に本発明では、 Y_2O_3 の多結晶薄膜を多結晶基材上に直接形成することができるので、従来技術では酸化物超電導層の形成後の熱処理を勘案して YSZ と Y_2O_3 の2重積層膜にしていたのに対し、本発明では酸化物超電導層としての積層数を少なくして工程の簡略化を図ることができる。

次に、本発明者らの研究により、 YSZ の多結晶薄膜と $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 酸化物超電導層との界面は製造時の熱処理時等の熱拡散によって $BaZrO_3$ を生じやすいが、 Y_2O_3 の多結晶薄膜と $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 酸化物超電導層との界面は $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 程度の加熱条件では安定であることが判明しているので、この面においても Y_2O_3 の多結晶薄膜が有利であり酸化物超電導層形成後の熱処理を施しても超電導特性の劣化の生じにくい酸化物超電導層を提供できる。

図面の簡単な説明

図1は本発明方法により形成された多結晶薄膜の一例の一部を断面とした斜視図である。

図2は図1に示す多結晶薄膜の結晶粒とその結晶軸方向および粒界傾角を示す拡大平面図である。

図 3 は Y_2O_3 の多結晶薄膜の結晶格子を示す概念図である。

図 4 は本発明に係る多結晶薄膜を製造する装置の一例を示す構成図である。

図 5 A は図 4 に示す装置のイオンソースの一例を示す構成図である。

図 5 B はイオンビーム入射角度についての説明図である。

図 6 は図 1 に示す多結晶薄膜の上に形成された酸化物超電導層を示す構成図である。

図 7 は図 6 に示す酸化物超電導層の結晶粒とその結晶軸方向および粒界傾角を示す拡大平面図である。

図 8 は図 1 に示す多結晶薄膜上に酸化物超電導層を形成するための装置の一例を示す構成図である。

図 9 は実施例で製造した Y_2O_3 の多結晶薄膜の極点図である。

図 10 は実施例で製造した Y_2O_3 の多結晶薄膜において基材温度と Y_2O_3 (400) ピークの関係を示す図である。

図 11 は実施例で製造した Y_2O_3 の多結晶薄膜においてイオンビームエネルギーと Y_2O_3 (400) ピークの関係を示す図である。

図 12 は実施例で得られた Y_2O_3 の多結晶薄膜の (400) ピークを示す X 線回折図である。

図 13 は実施例で得られた Y_2O_3 の多結晶薄膜を製造する際のイオンビーム入射角度と結晶配向性の関連性を示す図である。

図 14 は従来の装置で製造された多結晶薄膜を示す構成図である。

図 15 は従来の酸化物超電導体の一例を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照して本発明の一実施形態について説明する。

図 1 は本発明の多結晶薄膜を基材上に形成した一実施形態を示すものであり、図 1 において A はテープ状の多結晶基材、B は多結晶基材 A の上面に形成された多結晶薄膜を示している。

前記多結晶基材 A は、例えば板材、線材、テープ材などの種々の形状のものをを用いることができ、多結晶基材 A は、銀、白金、ステンレス鋼、銅、ハステロイ

等のNi合金などの金属材料や合金、あるいは、各種ガラスあるいは各種セラミックスなどの材料からなるものである。

この実施形態の多結晶薄膜Bは、等軸晶系の希土類酸化物C型の結晶構造を有する Y_2O_3 からなる微細な結晶粒20が、多数、相互に結晶粒界を介して接合一体化されてなり、各結晶粒20の結晶軸のc軸は基材Aの上面（被成膜面）に対して直角に向けられ、各結晶粒20の結晶軸のa軸どうしおよびb軸どうしは、互いに同一方向に向けられて面内配向されている。また、各結晶粒20のc軸が多結晶基材Aの（上面）被成膜面に対して直角に配向されている。そして、各結晶粒20のa軸（あるいはb軸）どうしは、それらのなす角度（図2に示す粒界傾角K）を30度以内、例えば25～30度の範囲内にして接合一体化されている。

前記結晶粒20を構成する酸化物は、 Y_2O_3 の外に Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Pm_2O_3 などの希土類酸化物C型の酸化物を適用することができる。

前記 Y_2O_3 の結晶格子は、希土類酸化物C型に属するが、この希土類酸化物C型は立方晶系の蛍石構造から誘導されるもので、図3に示すような面心立方構造の単位格子が8個、縦横方向および奥行き方向に整列された場合に、Yの原子が構成する格子の隙間に侵入している酸素原子Oが1個のみ抜ける構造をとる。よってこの Y_2O_3 の格子が8つ重なった状態においてX線分析の分野では単位胞とみなすので単位胞としての格子定数は10.6であるが、単位格子としての格子の幅は5.3 Å (0.53 nm) であり、最近接原子距離（最隣接原子間距離）は3.75 Å (0.375 nm) となる。

この Y_2O_3 の単位格子を後述する条件のイオンビームアシスト法により堆積させる際に重要となるのは、最近接原子距離の3.75 Å (0.375 nm) であり、この値が $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ の組成の酸化物超電導体層の格子定数3.81、最近接原子距離3.81 Å (0.381 nm) のうちの、特に最近接原子距離3.81 Å

(0.381 nm) に近いことが望ましい。この最近接原子距離において $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ の組成の酸化物超電導体層に対する最近接原子距離の差異は、 Y_2O_3 の場合に1.5%であるのに対し、YSZが最近接原子距離3.63 Å (0.363

nm) であるので、YSZの場合に¹¹4.5%にも達する。

この他の希土類酸化物C型の例として、 Sc_2O_3 の格子定数は9.84、最近接原子距離は3.48 Å (0.348 nm)、 Nd_2O_3 の格子定数は11.08、最近接原子距離は3.92 Å (0.392 nm)、 Sm_2O_3 の格子定数は10.972、最近接原子距離は3.86 Å (0.386 nm)、 Eu_2O_3 の格子定数は10.868、最近接原子距離は3.84 Å (0.384 nm)、 Gd_2O_3 の格子定数は10.813、最近接原子距離は3.82 Å (0.382 nm)、 Tb_2O_3 の格子定数は10.73、最近接原子距離は3.79 Å (0.379 nm)、 Dy_2O_3 の格子定数は10.665、最近接原子間隔は3.77 Å (0.377 nm)、 Ho_2O_3 の格子定数は10.606、最近接原子距離は3.75 Å (0.375 nm)、 Er_2O_3 の格子定数は10.548、最近接原子距離は3.73 Å (0.373 nm)、 Yb_2O_3 の格子定数は10.4347、最近接原子距離は3.69 Å、 Lu_2O_3 の格子定数は10.39、最近接原子距離は3.67 Å (0.367 nm) であるので、これらの酸化物も利用することができる。

次に前記多結晶薄膜Bを製造する装置と方法について説明する。

図3は前記多結晶薄膜Bを製造する装置の一例を示すものであり、この例の装置は、スパッタ装置にイオンビームアシスト用のイオンソースを設けた構成となっている。

この例の装置は、テープ状の多結晶基材Aを支持するとともに所望の温度に加熱することができる基材ホルダ23と、基材ホルダ23上にテープ状の多結晶基材Aを送り出すための基材送出ボビン24と、多結晶薄膜が形成されたテープ状の多結晶基材Aを巻き取るための基材巻取ボビン25と、前記基材ホルダ23の斜め上方に所定間隔をもって対向配置された板状のターゲット36と、このターゲット36の斜め上方においてターゲット36の下面に向けて配置されたスパッタビーム照射装置38と、前記基材ホルダ23の側方に所定間隔をもって対向され、かつ、前記ターゲット36と離間して配置されたイオンソース39とが真空排気可能な成膜処理容器40内に収容された概略構成となっている。

前記基材ホルダ23は、内部に加熱ヒータを備え、基材ホルダ23の上に送り出されたテープ状の多結晶基材Aを必要に応じて所望の温度に加熱できるように

12
なっている。この基材ホルダ 23 はピン等により支持体 23 a に回動自在に取り付けられており、傾斜角度を調整できるようになっている。このような基材ホルダ 23 は、成膜処理容器 40 内のイオンソース 39 から照射されるイオンビームの最適照射領域に配設されている。

この例の多結晶薄膜の製造装置においては、前記基材送出ボビン 24 から基材ホルダ 23 上にテープ状の多結晶基材 A を連続的に送り出し、前記最適照射領域で多結晶薄膜が成膜された多結晶基材 A を基材巻取ボビン 25 で巻き取ることで多結晶基材 A 上に連続成膜することができるようになっている。この基材巻取ボビン 25 は、前記最適照射領域の外に配設されている。

前記ターゲット 36 は、目的とする多結晶薄膜を形成するためのものであり、目的の組成の多結晶薄膜と同一組成あるいは近似組成のものなどを用いる。ターゲット 36 として具体的には、 CeO_2 を用いる。このようなターゲット 36 は、ピン等により回動自在に保持されたターゲット支持体 36 a に取り付けられており、傾斜角度を調整できるようになっている。

前記スパッタビーム照射装置（スパッタ手段）38 は、容器の内部に、蒸発源を収納し、蒸発源の近傍に引き出し電圧をかけるためのグリッドを備えて構成されているものであり、ターゲット 36 に対してイオンビームを照射してターゲット 36 の構成粒子を多結晶基材 A に向けて叩き出すことができるものである。

前記イオンソース 39 は、スパッタビーム照射装置 38 と略同様の構成のものであり、容器の内部に蒸発源を収納し、蒸発源の近傍に引き出し電圧をかけるためのグリッドを備えて構成されている。そして、前記蒸発源から発生した原子または分子の一部をイオン化し、そのイオン化した粒子をグリッドで発生させた電界で制御してイオンビームとして照射する装置である。粒子をイオン化するには直流放電方式、高周波励起方式、フィラメント式、クラスタイオンビーム方式などの種々のものがある。フィラメント式はタングステン製のフィラメントに通電加熱して熱電子を発生させ、高真空中で蒸発粒子と衝突させてイオン化する方法である。また、クラスタイオンビーム方式は、原料を入れたるつぼの開口部に設けられたノズルから真空中に出てくる集合分子のクラスタを熱電子で衝撃してイオン化して放射するものである。

この形態の多結晶薄膜の製造装置においては、図5Aに示す構成の内部構造のイオンソース39を用いる。このイオンソース39は、筒状のイオン室45の内部にグリッド46とフィラメント47とArガス、Krガス、Xeガスなどの導入管48とを備えて構成され、イオン室45の先端のビーム口49からイオンをビーム状に略平行に放射できるものである。

前記イオンソース39は、図4に示すようにその中心軸線Sを多結晶基材Aの上面（被成膜面）に対して入射角度 θ （多結晶基材Aの成膜面（上面）の垂線（法線）Hと中心線Sとのなす角度）でもって傾斜させて対向されている。この入射角度 θ は50～60度の範囲が好ましいが、より好ましくは55～60度の範囲、最も好ましくは55度前後の角度である。従ってイオンソース39は多結晶基材Aの被成膜面の法線Hに対してある入射角度 θ でもってイオンビームを照射できるように配置されている。このようなイオンビームの入射角度は、本発明者らが先に特許出願している

なお、前記のイオンソース39によって多結晶基材Aに照射するイオンビームは、Arガスのイオンビーム、Krガスのイオンビーム、Xeガスのイオンビーム、あるいは、これらArガスとKrガスとXeガスの2つ以上の組み合わせの混合イオンビーム、例えば、ArガスとKrガスの混合イオンビームを用いることができる。

また、前記成膜処理容器40には、この容器40内を真空などの低圧状態にするためのロータリーポンプ51およびクライオポンプ52と、ガスボンベなどの雰囲気ガス供給源がそれぞれ接続されていて、成膜処理容器40の内部を真空などの低圧状態で、かつ、アルゴンガスあるいはその他の不活性ガス雰囲気にすることができるようになっている。

さらに、前記成膜処理容器40には、この容器40内のイオンビームの電流密度を測定するための電流密度計測装置55と、前記容器40内の圧力を測定するための圧力計55が取り付けられている。

なお、この例の多結晶薄膜の製造装置においては、基材ホルダ23をピン等により支持体23aに回動自在に取り付けることにより傾斜角度を調整できるようにしたが、イオンソース39の支持部分に角度調整機構を取り付けてイオンソース

39の傾斜角度を調整し、イオンビームの入射角度を調整できるようにしても良く、また、角度調整機構はこの例に限るものではなく、種々の構成のものを採用することができるのは勿論である。

次に前記構成の装置を用いて多結晶基材A上に Y_2O_3 の多結晶薄膜Bを形成する場合について説明する。

テープ状の多結晶基材A上に多結晶薄膜を形成するには、 Y_2O_3 からなるターゲット36を用い、多結晶基材Aを収納している成膜処理容器40の内部を真空引きして減圧雰囲気とするとともに、基材送出ポビン24から基材ホルダ23に多結晶基材Aを所定の速度で送り出し、さらにイオンソース39とスパッタビーム照射装置38を作動させる。

スパッタビーム照射装置38からターゲット36にイオンのビームを照射すると、ターゲット36の構成粒子が叩き出されて多結晶基材A上に飛来する。そして、基材ホルダ23上に送り出された多結晶基材A上にターゲット36から叩き出した構成粒子を堆積させると同時にイオンソース39から、例えば、 Kr^+ イオンのイオンビーム、 Xe^+ イオンのイオンビーム、あるいは、 Kr^+ と Xe^+ イオンの混合イオンビームを照射して所望の厚みの多結晶薄膜を成膜し、成膜後のテープ状の多結晶基材Aを基材巻取ポビン25に巻き取る。

ここでイオンビームを照射する際の入射角度 θ は、50度以上、60度以下の範囲が好ましく、より好ましくは55度以上、60度以下の範囲、最も好ましくは55度である。ここで θ を90度とすると、 Y_2O_3 の多結晶薄膜のc軸が配向しなくなる。また、 θ を30度とすると、 Y_2O_3 の多結晶薄膜はc軸配向しなくなる。前記のような好ましい範囲の入射角度でイオンビーム照射するならば Y_2O_3 の多結晶薄膜の結晶のc軸が立つようになる。このような入射角度でイオンビーム照射を行ないながらスパッタリングを行なうことで、多結晶基材A上に形成される Y_2O_3 の多結晶薄膜の結晶軸のa軸どうしおよびb軸どうしは互いに同一方向に向けられて多結晶基材Aの上面（被成膜面）と平行な面に沿って面内配向している。

また、 Y_2O_3 などの希土類酸化物C型の多結晶薄膜Bの成膜の際、アシストイオンビームの照射角度以外に、多結晶基材Aの温度とアシストイオンビームのイ

オンビームエネルギーを規定の範囲内に設定する必要がある。

多結晶基材Aの温度は200℃以上、400℃以下が好ましく、この範囲の中でも250℃以上、350℃以下の範囲がより好ましく、300℃が最も好ましい。

イオンビームエネルギーは100 eV以上、300 eV以下が好ましく、125 eV以上、175 eV以下がより好ましく、150 eVが最も好ましい。

これらの範囲の温度とイオンビームエネルギーでイオンアシスト法により多結晶基材A上に成膜することで初めて希土類酸化物C型の Y_2O_3 等の多結晶薄膜Bを良好な配向性でもって成膜することができる。

図1と図2に、前記の方法で Y_2O_3 の多結晶薄膜Bが堆積された多結晶基材Aを示す。なお、図1では結晶粒20が1層のみ形成された状態を示しているが、結晶粒20は多層構造でも差し支えないのは勿論である。

なお、この多結晶薄膜Bの結晶配向性が整う要因として本発明らは、以下のことを想定している。

Y_2O_3 の多結晶薄膜Bの結晶の単位格子は、図5Bに示すように等軸晶系の面心立方晶系の希土類酸化物C型構造であり、この結晶格子においては、基板法線方向が $\langle 100 \rangle$ 軸であり、他の $\langle 010 \rangle$ 軸と $\langle 001 \rangle$ 軸はいずれも図5Bに示す方向となる。これらの方向に対し、基板法線に対して斜め方向から入射するイオンビームを考慮すると、図5Bの原点Oに対して単位格子の対角線方向、即ち、 $\langle 111 \rangle$ 軸に沿って入射する場合は54.7度の入射角度となる。ここで前記のように入射角度50～60度の範囲で良好な結晶配向性を示すことは、イオンビームの入射角度が前記54.7度と一致するかその前後になった場合、イオンチャネリングが最も効果的に起こり、多結晶基材A上に堆積している結晶において、多結晶基材Aの上面で前記角度に一致する配置関係になって安定した原子のみが選択的に残り易くなり、その他の乱れた原子配列で不安定なものはイオンビームのスパッタ効果によりスパッタされて除去される結果、配向性の良好な原子の集合した結晶のみが選択的に残って堆積してゆくものと推定している。ただし、このイオンビームチャネリングに伴うイオンビームスパッタ効果は、形成しようとする Y_2O_3 の多結晶薄膜に対してAr+イオンのイオンビーム、Kr+イオン

のイオンビーム、 Xe^{16+} イオンのイオンビームあるいは、これらのうちの Ar^{+} と Kr^{+} の混合イオンビームが効果的である。

また、以上のような条件で Y_2O_3 の多結晶薄膜Bの成膜を行っても、成膜時の多結晶基材Aの温度とイオンビームアシスト時のイオンビームのエネルギーを前述の規定の範囲内に設定しなければ、良好なイオンビームチェネリング効果が得られない。よって、前述のイオンビームアシスト角度と多結晶基材Aの温度とイオンビームエネルギーの3つの条件を全て規定の条件内に揃えて成膜する必要がある。

次に、図6と図7は本発明に係る酸化物超電導導体の一実施形態を示すものであり、本実施例の酸化物超電導導体22は、板状の多結晶基材Aと、この多結晶基材Aの上面に形成された多結晶薄膜Bと、多結晶薄膜Bの上面に形成された酸化物超電導層Cとからなっている。

前記多結晶基材Aと多結晶薄膜Bは先の例において説明した材料と同等の材料から構成され、多結晶薄膜Bの結晶粒20は、図1と図2に示すように粒界傾角30度以内、好ましくは25～30度になるように結晶配向されている。

次に、酸化物超電導層Cは、 Y_2O_3 の多結晶薄膜Bの上面に被覆されたものであり、その結晶粒21のc軸は多結晶薄膜Bの上面に対して直角に配向され、その結晶粒21…のa軸とb軸は先に説明した多結晶薄膜Bと同様に基材上面と平行な面に沿って面内配向し、結晶粒21どうしが形成する粒界傾角 K' は30度以内にされている。

この酸化物超電導層を構成する酸化物超電導体は、 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 、 $Y_2Ba_1Cu_3O_x$ 、 $Y_3Ba_3Cu_3O_x$ なる組成、あるいは $(Bi, Pb)_2Ca_2Sr_2Cu_3O_x$ 、 $(Bi, Pb)_2Ca_2Sr_3Cu_3O_x$ なる組成、あるいは、 $Tl_1Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ 、 $Tl_1Ba_2Ca_3Cu_3O_x$ 、 $Tl_1Ba_2Ca_4Cu_3O_x$ なる組成などに代表される臨界温度の高い酸化物超電導体であるが、これらの例の他の酸化物系の超電導体を用いても良いのは勿論である。

前記酸化物超電導層Cは、例えば、先に説明した多結晶薄膜B上にスパッタリングやレーザ蒸着法などの成膜法により形成され、この多結晶薄膜B上に積層される酸化物超電導層も Y_2O_3 等の希土類酸化物C型の多結晶薄膜Bの配向性に整

合するように堆積するので、多結晶薄膜B上に形成された酸化物超電導層は、結晶粒界における量子的結合性に優れ、結晶粒界における超電導特性の劣化が殆どないので、多結晶基材Aの長さ方向に電気を流し易くなり、 MgO や $SrTiO_3$ の単結晶基材上に形成して得られる酸化物超電導層と同じ程度の十分に高い臨界電流密度が得られる。

ところで、多結晶薄膜Bの構成材料として、 YSZ よりも Y_2O_3 の方が好ましく、そのため YSZ の多結晶薄膜上に酸化物超電導層を設けたものよりも、 Y_2O_3 の多結晶薄膜上に酸化物超電導層を設けたもののほうが高温（ $700 \sim 800^\circ C$ ）での熱処理に強く、しかも、 YSZ の多結晶薄膜上に設けた場合と同等の優れた臨界電流密度を示す。特に、膜厚が大きくなった場合に熱処理等の加熱処理を経ても臨界電流密度の低下割合が少なく、臨界電流の高い超電導導体を得ることができる。

その理由は以下に説明することが起因していると考えられる。

第1に、先に記載した如く、 YSZ の多結晶薄膜よりも最隣接原子間距離の面で酸化物超電導層に近い最隣接原子間距離を有する Y_2O_3 の多結晶薄膜の方が結晶の整合性の面では有利である。

次に本発明者らの研究により、 YSZ の多結晶薄膜と $YBaCuO_{7-x}$ 酸化物超電導層の界面は製造時の加熱処理や熱処理時等の熱拡散により $BaZrO_3$ を生じやすいことがわかっており、 Y_2O_3 の多結晶薄膜と $YBaCuO_{7-x}$ 酸化物超電導層との界面は $700 \sim 800^\circ C$ 程度の加熱条件では安定なので、元素の相互拡散はほとんど生じることがなく、この面においても Y_2O_3 の多結晶薄膜が有望である。

更に、 YSZ は温度によって立方晶～斜方晶の相移転が起こるが、 Y_2O_3 の場合は相移転を起こさないのが有望であり、また、酸素原子との結合強度を考えても、 Y_2O_3 は YSZ よりも酸素原子と結合し易いので、成膜時に酸素分圧を少なくしても十分に成膜可能であり、装置に対する負担も少ない特徴があるので有望である。

次に酸化物超電導層Cを形成する装置について説明する。

図8は酸化物超電導層を成膜法により形成する装置の一例を示すもので、図8はレーザ蒸着装置を示している。

この例のレーザ蒸着装置 6 0 は処理容器 6 1 を有し、この処理容器 6 1 の内部の蒸着処理室 6 2 にテープ状の多結晶基材 A とターゲット 6 3 を設置できるようになっている。即ち、蒸着処理室 6 2 の底部には基台 6 4 が設けられ、この基台 6 4 の上面に多結晶基材 A を水平状態で設置できるようになっているとともに、基台 6 4 の斜め上方に支持ホルダ 6 6 によって支持されたターゲット 6 3 が傾斜状態で設けられ、多結晶基材 A をドラム状のテープ送出装置 6 5 a から基台 6 4 上に送り出し、これをドラム状のテープ巻取装置 6 5 a に巻き取ることができるように構成されている。

処理容器 6 1 は、排気孔 6 7 a を介して真空排気装置 6 7 に接続されて内部を所定の圧力に減圧できるようになっている。

前記ターゲット 6 3 は、形成しようとする酸化物超電導層 C と同等または近似した組成、あるいは、成膜中に逃避しやすい成分を多く含有させた複合酸化物の焼結体あるいは酸化物超電導体などの板体からなっている。

前記基台 6 4 は加熱ヒータを内蔵したもので、多結晶基材 A を所望の温度に加熱できるようになっている。

一方、処理容器 6 1 の側方には、レーザ発光装置 6 8 と第 1 反射鏡 6 9 と集光レンズ 7 0 と第 2 反射鏡 7 1 とが設けられ、レーザ発光装置 6 8 が発生させたレーザビームを処理容器 6 1 の側壁に取り付けられた透明窓 7 2 を介してターゲット 6 3 に集光照射できるようになっている。レーザ発光装置 6 8 はターゲット 6 3 から構成粒子を叩き出すことができるものであれば、YAG レーザ、CO₂ レーザ、エキシマレーザなどのいずれのものを用いても良い。

次に前記多結晶薄膜 B の上に、酸化物超電導層 C を形成する場合について説明する。

前記のように多結晶基材 A 上に Y₂O₃ の多結晶薄膜 B を形成したならば、この多結晶薄膜 B 上に酸化物超電導層を形成する。酸化物超電導層を多結晶薄膜 B 上に形成する場合、この実施形態では図 8 に示すレーザ蒸着装置 6 0 を使用する。

多結晶薄膜 B が形成された多結晶基材 A を図 8 に示すレーザ蒸着装置 6 0 の基台 6 4 上に設置し、蒸着処理室 6 2 を真空ポンプで減圧する。ここで必要に応じて蒸着処理室 6 2 に酸素ガスを導入して蒸着処理室 6 2 を酸素雰囲気としても良

い。また、基台 6 4 の加熱ヒータを作動させて多結晶基材 A を所望の温度に加熱する。

次にレーザ発光装置 6 8 から発生させたレーザビームを蒸着処理室 6 2 のターゲット 6 3 に集光照射する。これによってターゲット 6 3 の構成粒子がえぐり出されるか蒸発されてその粒子が多結晶薄膜 B 上に堆積する。ここで構成粒子の堆積の際に Y:O₃ の多結晶薄膜 B が予め c 軸配向し、a 軸と b 軸でも配向しているので、多結晶薄膜 B 上に形成される酸化物超電導層 C の結晶の c 軸と a 軸と b 軸も多結晶薄膜 B に整合するようにエピタキシャル成長して結晶化する。これによって結晶配向性の良好な酸化物超電導層 C が得られる。

前記多結晶薄膜 B 上に形成された酸化物超電導層 C は、多結晶状態となるが、この酸化物超電導層 C の結晶粒の 1 つ 1 つにおいては、図 6 に示すように多結晶基材 A の厚さ方向に電気を流しにくい c 軸が配向し、多結晶基材 A の長手方向に a 軸どうしあるいは b 軸どうしが配向している。従って得られた酸化物超電導層は結晶粒界における量子的結合性に優れ、結晶粒界における超電導特性の劣化が少ないので、多結晶基材 A の面方向に電気を流し易く、臨界電流密度の優れたものが得られる。なお、更に超電導層 C の結晶配向性や膜質を安定化するために、700～800℃に必要時間加熱してから冷却する熱処理を施しておくことが好ましい。

(実施例)

図 4 に示す構成の多結晶薄膜の製造装置を使用し、この製造装置の成膜処理容器内部をロータリーポンプおよびクライオポンプで真空引きして 3.0×10^{-4} トール (399.9×10^{-4} Pa) に減圧した。テープ状の基材としては、幅 10 mm、厚さ 0.5 mm、長さ 100 cm の表面鏡面研磨済みのハステロイ C 276 テープを使用した。また、ターゲットは Y:O₃ 製のものをを用い、スパッタ電圧 1000 V、スパッタ電流 100 mA、イオンソースから発生させる Kr⁺ のイオンビームの入射角度を基材の被成膜面の法線に対して 55 度に設定し、イオンビームの搬送距離 40 cm に設定し、イオンソースのアシスト電圧を 150 eV に、イオンソースの電流密度を $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に設定し、基材テープの温度

を300℃に設定し、雰囲気中に 1×10^{-4} トール (133.3×10^{-4} Pa) の酸素を流し、基材上にターゲットの構成粒子を堆積させると同時にイオンビームを照射して厚さ1.0 μmの膜状の Y_2O_3 の多結晶薄膜を形成した。

得られた Y_2O_3 の多結晶薄膜について、CuKα線を用いた $\theta-2\theta$ 法によるX線回折試験を行った結果、 Y_2O_3 の $\langle 200 \rangle$ 方向を基にする極点図を求めた結果を図9に示す。図9に示す極点図から、 Y_2O_3 の多結晶薄膜が良好な配向性でもって配向していることが明らかであり、図9の極点図から求めた Y_2O_3 の多結晶薄膜の粒界傾角は27度である。

次に、 Y_2O_3 の多結晶薄膜の成膜条件を確認するために、Ar⁺のイオンビームエネルギーとテープ基材の温度を調整した場合に得られた Y_2O_3 の多結晶薄膜の配向性について試験した結果を以下に示す。

次に、 Y_2O_3 の多結晶薄膜の(400)ピークの高さを基材温度毎に測定した結果を図10に示す。

この(400)ピークの高さが高いならば、 Y_2O_3 の多結晶薄膜のC軸、即ち垂直軸の配向が確保されていることを意味する。このことから、 Y_2O_3 の多結晶薄膜の垂直軸の配向を確保するためには、200℃以上、かつ、400℃以下の基材温度、好ましくは250℃以上、350℃以下、最も好ましくは300℃とする必要があることがわかる。

次に図11は Y_2O_3 の多結晶薄膜の(400)ピークの高さをイオンビームエネルギー毎に測定した結果を示す。

図11に示す結果から、イオンビームエネルギーを100 eV以上、300 eV以下の範囲にすることで Y_2O_3 の多結晶薄膜の垂直軸の配向を確保できることが明らかであり、より好ましくは125℃以上、175℃以下、最も好ましくは150℃にすることが必要であることがわかる。なお、図11に示す(400)ピークについては、図12に示すような Y_2O_3 の(400)ピークを試料毎に求め、それらピークをまとめたものを示す。

次に、以下の表1に示すイオンビームエネルギー条件と基材温度条件において Y_2O_3 の多結晶薄膜を成膜し、各多結晶薄膜の極点図を求めた場合に、極点図が

ら得られた粒界傾角を示す。

「表 1」

Ar ⁺ エネルギー(eV)	1 2 5	1 3 5	1 5 0	1 7 5	2 0 0	3 0 0
基材温度						
5 0 0 °C			×		×	
4 0 0 °C			×			
3 5 0 °C			3 0 °			
3 0 0 °C	×	3 0 °	2 6 °	3 0 °	×	
2 5 0 °C			3 0 °			
2 0 0 °C			×		×	
1 0 0 °C			×		×	

表 1 に示す結果において、×印は極点図の様子が図 9 のように収束することなく一様に広がってしまい、粒界傾角を測定不能であったことを示す。この表 1 に示す結果から、粒界傾角 3 0 ° 以下の Y₂O₃ の多結晶薄膜を得るためには、1 3 5 e V 以上、1 7 5 e V 以下の Ar⁺ エネルギーとする必要があり、基材温度は 2 5 0 °C 以上、3 5 0 °C 以下とする必要があることが判明した。

図 1 3 は前記 Y₂O₃ の多結晶薄膜を製造する場合、イオンビーム入射角度以外の条件は先の条件で行い、イオンビーム入射角度のみを変更して試料を製造した場合に、イオンビームの入射角度と得られた多結晶薄膜の結晶配向性の関連性を示すものである。

イオンビームの入射角度については、5 0 度以上、6 0 度以下の範囲において結晶配向性が優れることが明らかである。これらの範囲を外れた試料においては極点図の様子が収束する範囲が見られず、半値全幅の値を測定することができなかった。

次に、前記の Y₂O₃ 多結晶薄膜上に図 8 に示す構成のレーザ蒸着装置を用いて酸化物超電導層を形成した。ターゲットとして、Y_{1.8}Ba_{0.2}Cu₃O_{7-x} なる組成の酸化物超電導体からなるターゲットを用いた。また、蒸着処理室の内部を 1 × 1 0⁻⁶ トーラ (1 3 3 . 3 × 1 0⁻⁶ P a) に減圧し、室温にてレーザ蒸着を行なった。ターゲット蒸発用のレーザとして波長 1 9 3 n m の Ar F レーザを用いた。その後、4 0

22

0° Cで60分間、酸素雰囲気中において熱処理した。得られた酸化物超電導体は幅1.0 cm、長さ100 cmのものである。

膜厚 (μm)	1
J_c (A/cm^2)	4.0×10^5
I_c (A)	40

23
請求の範囲

1. 多結晶薄膜において、

多結晶基材の被成膜面上に形成された Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Pm_2O_3 のいずれかの組成式で示される希土類酸化物 C 型の結晶構造を有する酸化物の結晶粒を主体としてなり、前記多結晶基材の被成膜面と平行な面に沿う前記多結晶薄膜の各結晶粒の同一結晶軸が構成する粒界傾角が 30 度以下にされてなることを特徴とする多結晶薄膜。

2. 前記多結晶基材が Ni 合金の耐熱性の金属テープであり、前記結晶粒が Y_2O_3 であることを特徴とする請求項 1 記載の多結晶薄膜。

3. 多結晶薄膜を製造する方法において、

前記多結晶薄膜は多結晶基材の被成膜面上に形成された Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Pm_2O_3 のいずれかの組成式で示される希土類酸化物 C 型の結晶構造を有する酸化物の結晶粒からなり、前記多結晶基材の被成膜面と平行な面に沿う前記結晶粒の同一結晶軸が構成する粒界傾角を 30 度以下にしてなるものであり、

前記多結晶薄膜の構成元素のターゲットから発生させた構成粒子を多結晶基材上に堆積させる際に、多結晶基材の温度を 200℃以上、400℃以下の範囲に設定し、イオンソースが発生させるイオンビームとして、 Kr^+ のイオンビーム、 Xe^+ のイオンビームあるいはこれらの混合イオンビームを用い、前記イオンビームのイオンビームエネルギーを 100 eV 以上、300 eV 以下の範囲に調整し、前記イオンビームを基材の被成膜面の法線に対して 50 度以上、60 度以下の入射角度で照射しながら前記構成粒子を基材上に堆積させることを特徴とする多結晶薄膜の製造方法。

4. 酸化物超電導導体において、

多結晶基材と、この多結晶基材の被成膜面上に形成された多結晶薄膜と、この多結晶薄膜上に形成された酸化物超電薄層とを具備してなり、

前記多結晶薄膜は Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、

24

Tb₂O₃、Dy₂O₃、Ho₂O₃、Er₂O₃、Yb₂O₃、Lu₂O₃、Pm₂O₃のいずれかの組成式で示される希土類酸化物C型の結晶構造を有する酸化物の結晶粒からなり、前記多結晶基材の被成膜面と平行な面に沿う前記結晶粒の同一結晶軸が構成する粒界傾角を30度以下にしてなることを特徴とする酸化物超電導体。

5. 前記多結晶基材が金属テープであることを特徴とする請求項4記載の酸化物超電導体。

6. 酸化物超電導体の製造方法において、

前記酸化物超電導体は、多結晶基材と、この多結晶基材の被成膜面上に形成された多結晶薄膜と、この多結晶薄膜上に形成された酸化物超電導層とを具備してなり、前記多結晶薄膜はY₂O₃、Sc₂O₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Eu₂O₃、Gd₂O₃、Tb₂O₃、Dy₂O₃、Ho₂O₃、Er₂O₃、Yb₂O₃、Lu₂O₃、Pm₂O₃のいずれかの組成式で示される希土類酸化物C型の結晶構造を有する酸化物の結晶粒からなり前記多結晶基材の被成膜面と平行な面に沿う前記結晶粒の同一結晶軸が構成する粒界傾角を30度以下にしてなるものであり、

前記多結晶薄膜の構成元素のターゲットから発生させた構成粒子を多結晶基材上に堆積させる際に、多結晶基材の温度を200℃以上、400℃以下の範囲に設定し、イオンソースが発生させるイオンビームとして、Kr⁺のイオンビーム、Xe⁺のイオンビームあるいはこれらの混合イオンビームを用い、前記イオンビームのイオンビームエネルギーを100V以上、300V以下の範囲に調整し、前記イオンビームを基材の被成膜面の法線に対して50度以上、60度以下の入射角度で照射しながら前記構成粒子を基材上に堆積させて多結晶薄膜を形成し、この後に多結晶薄膜上に酸化物超電導層を形成することを特徴とする酸化物超電導体の製造方法。

1/11

図 1

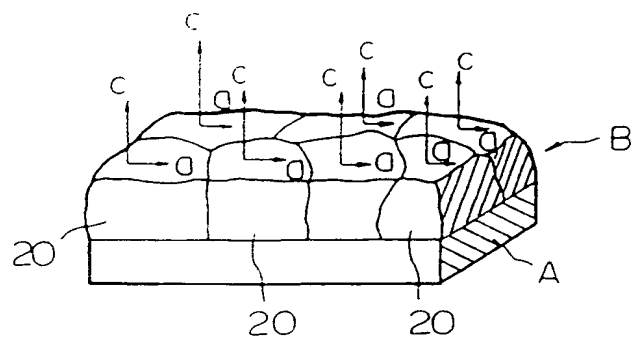
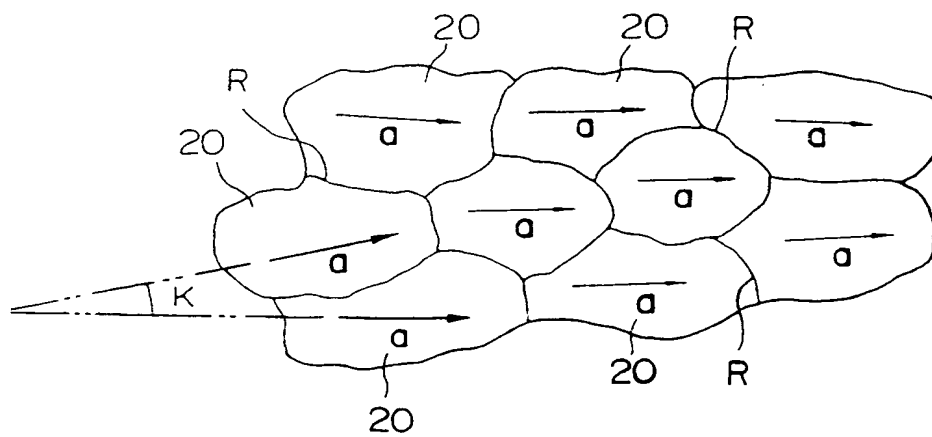


図 2





11

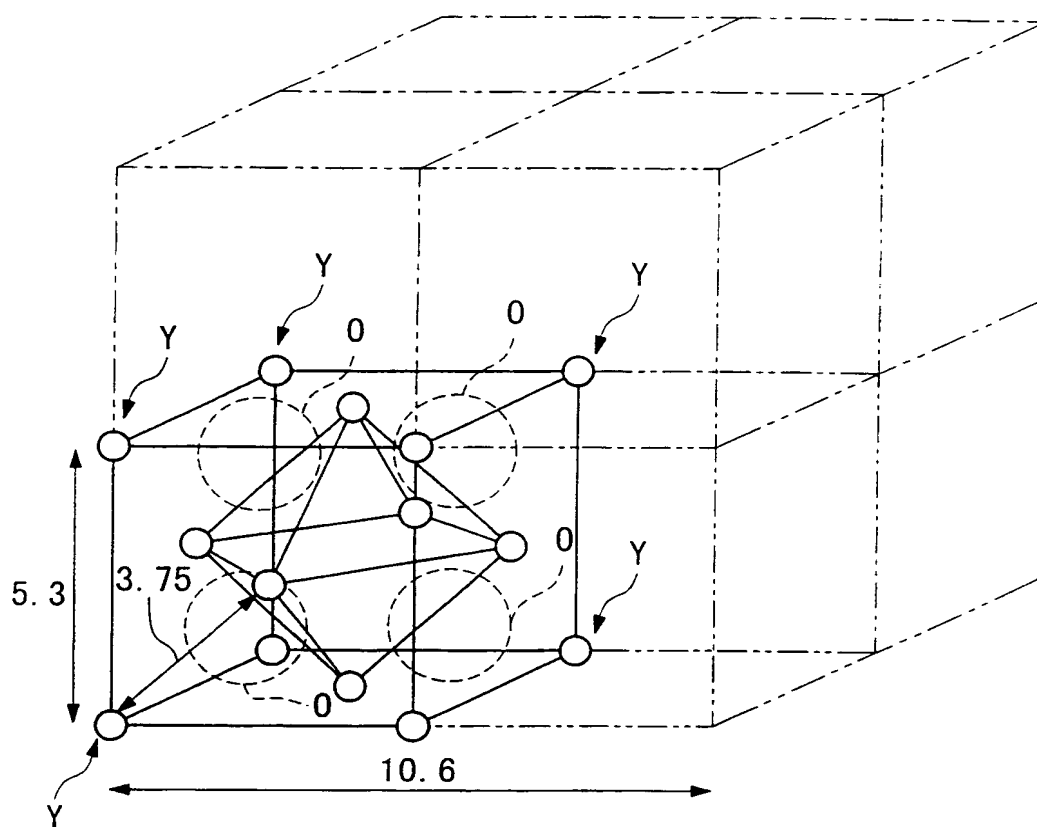
12

13

14

2/11

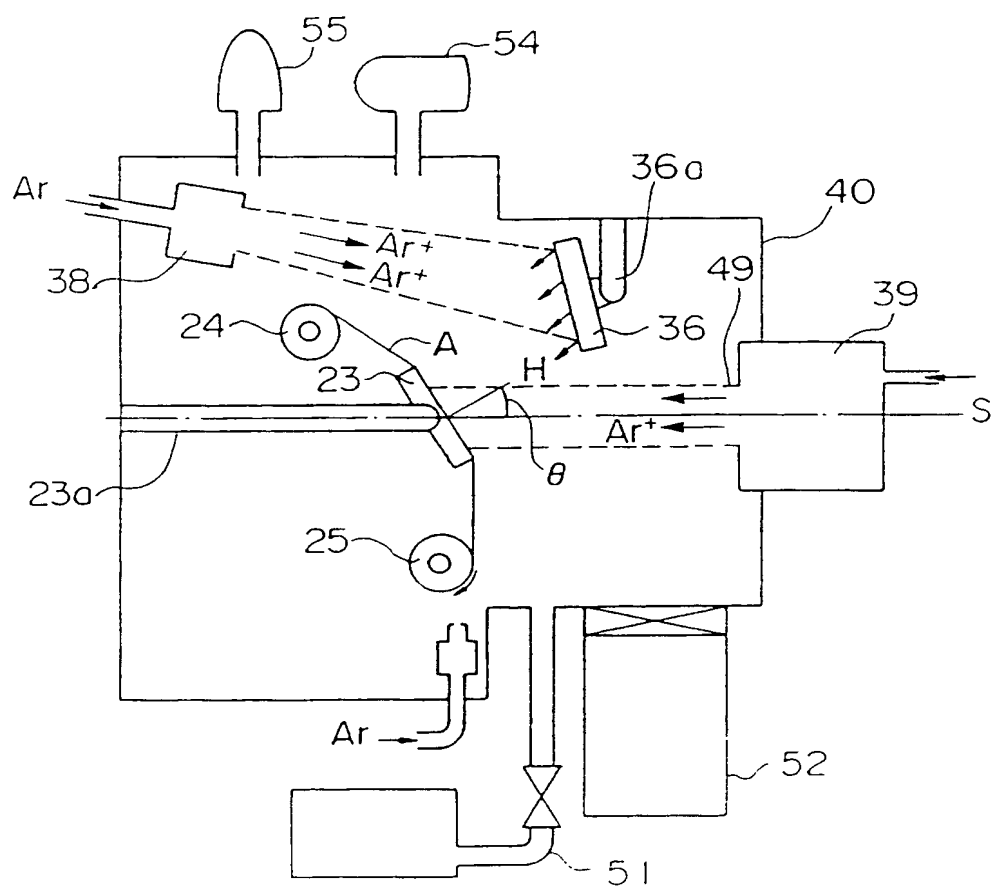
図 3





3/11

図 4



4/11

図 5 A

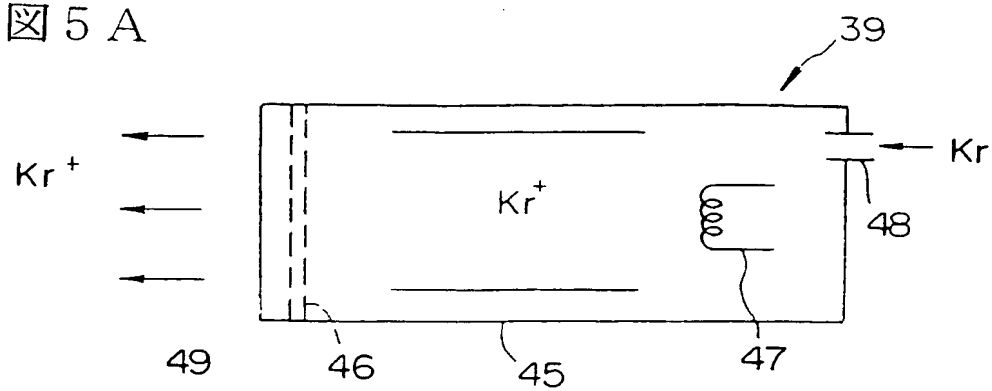
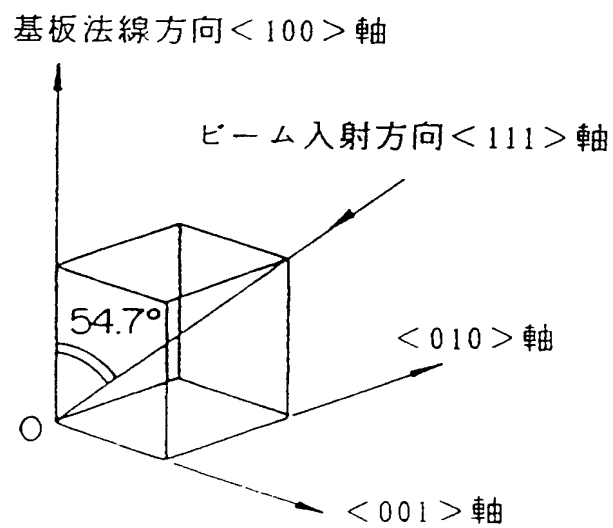


図 5 B





5/11

図 6

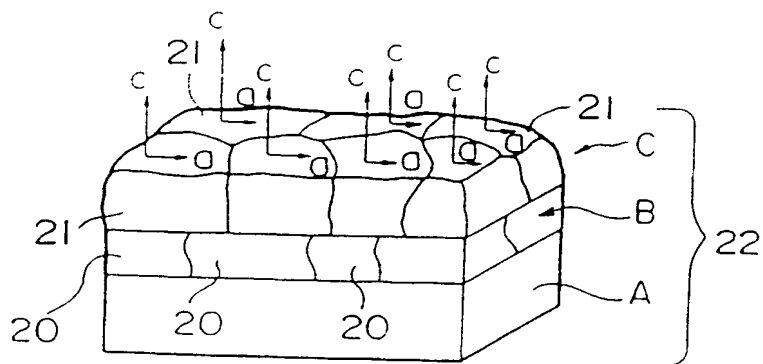
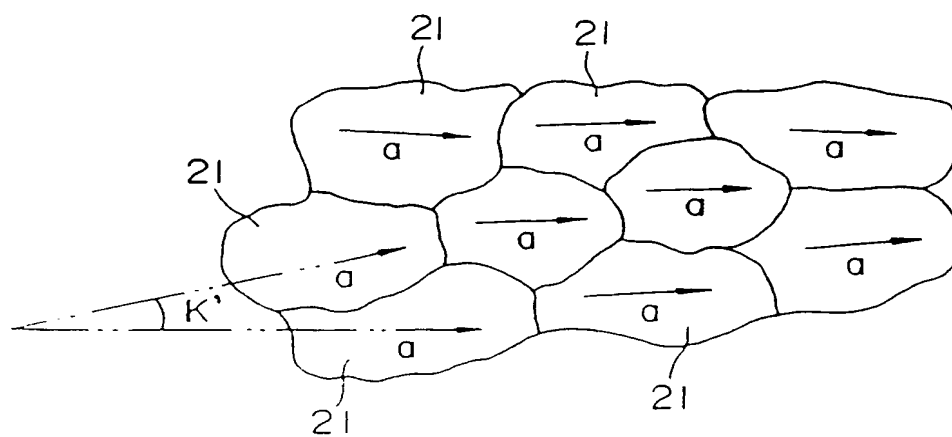
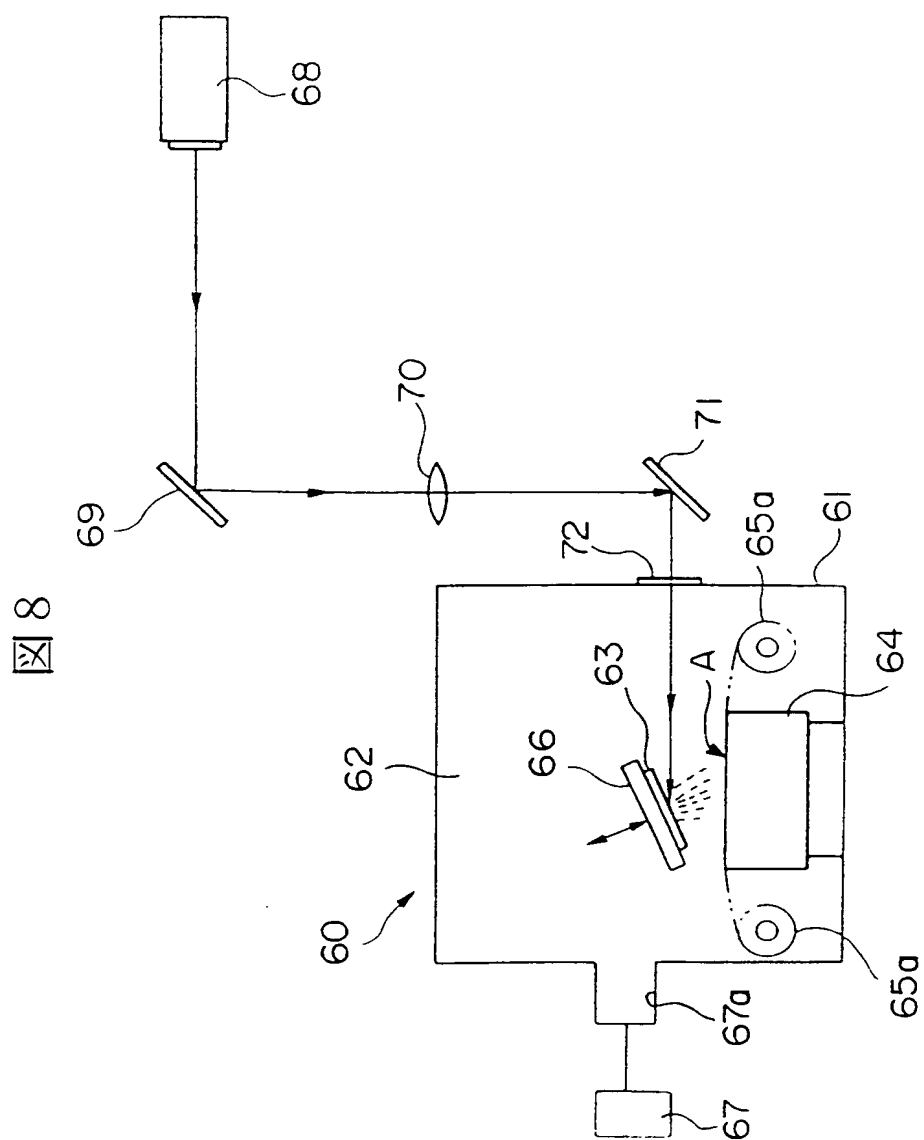


図 7





7/11

図 9

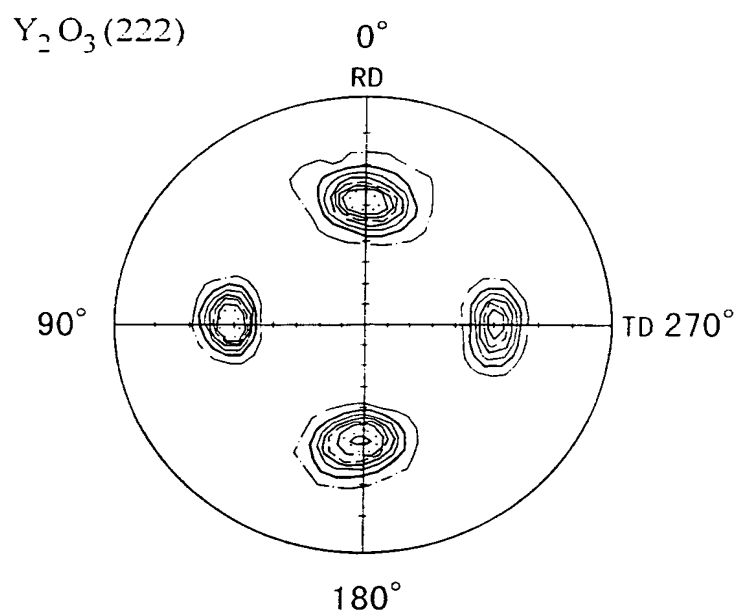
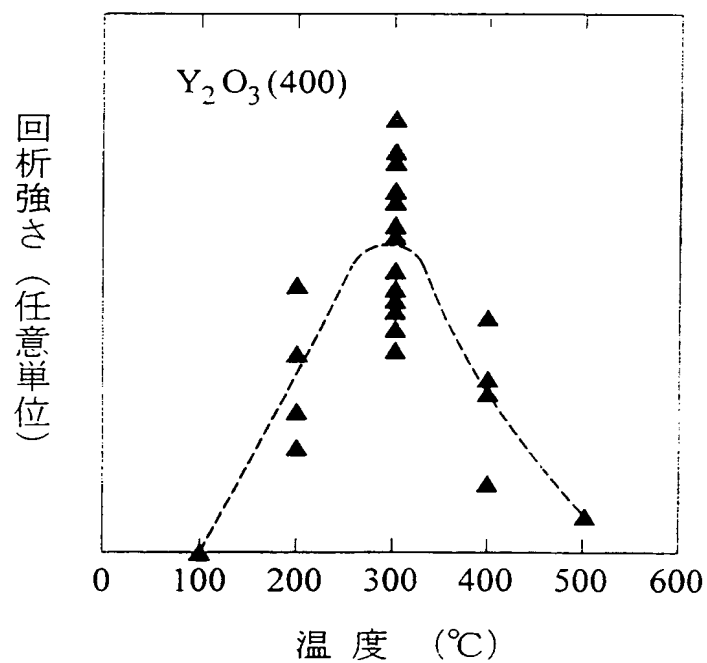


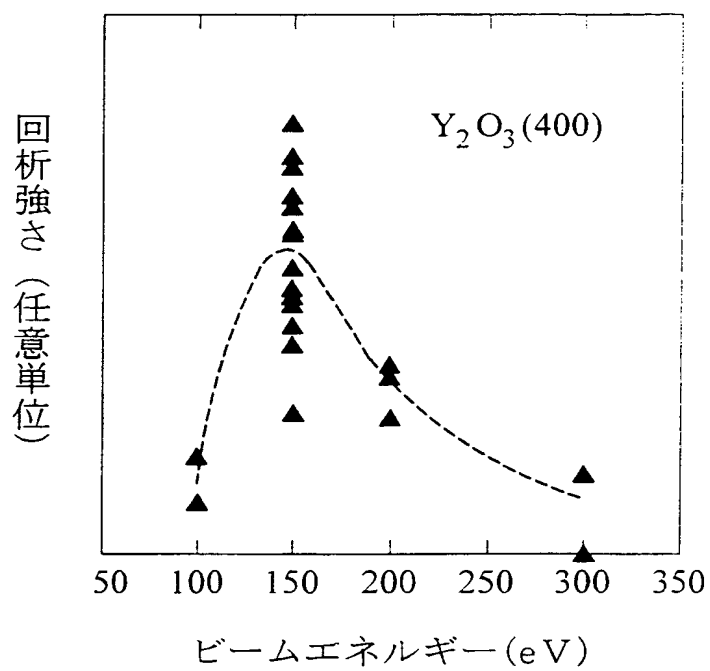
図 10





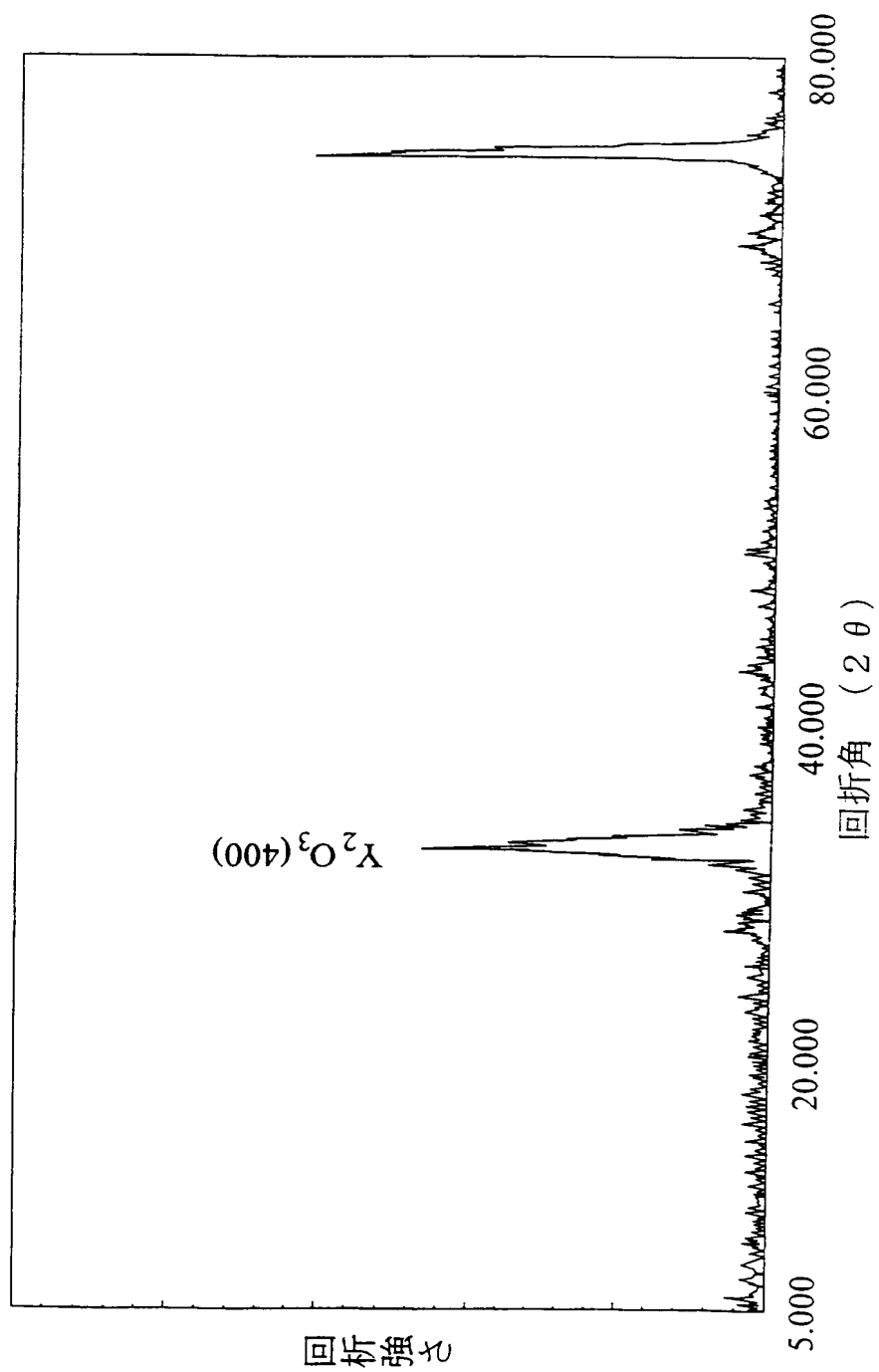
8/11

図 1 1



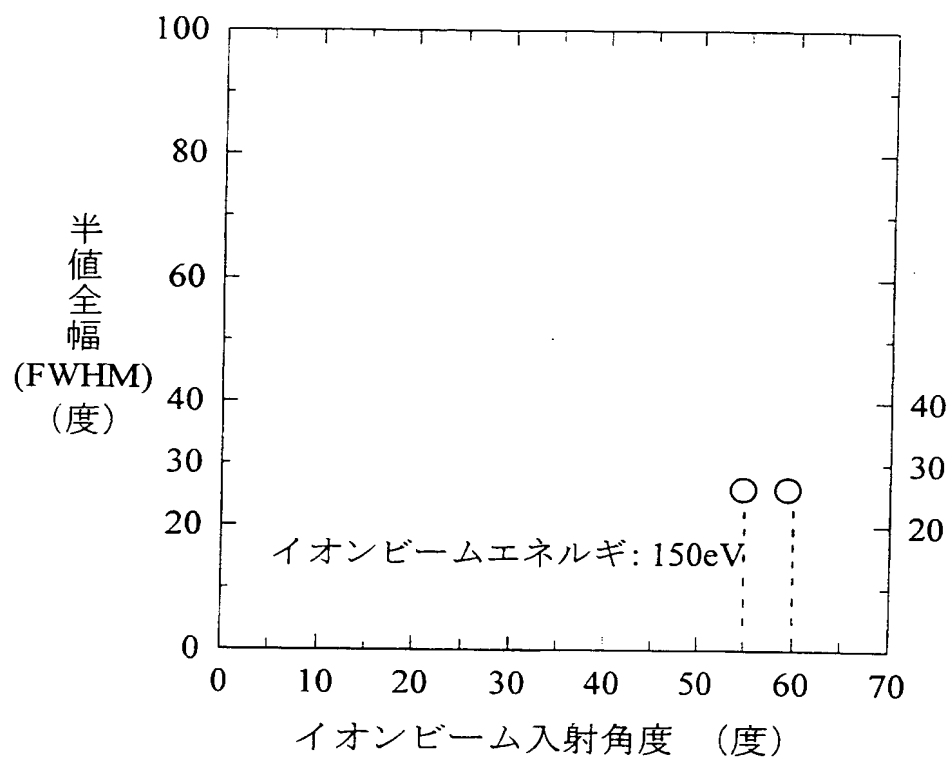
9/11

図 12



10/11

図 1 3



11/11

図 1 4

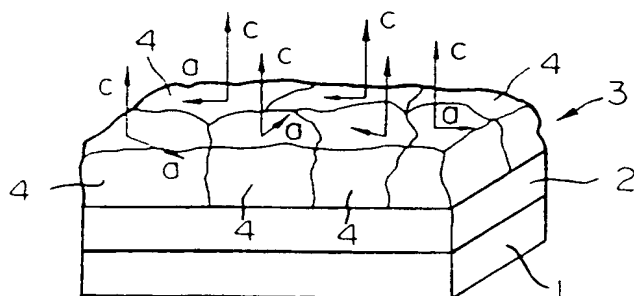
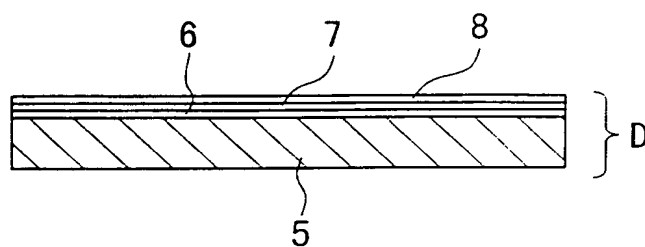


図 1 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C30B29/22, H01B12/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C30B1/00-35/00, H01B12/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE
y2o3, yttria, buffer, tape, supercond?, ion(w)beam, assist?, ibad, laser, target, depo?,

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 11-053967, A (Fujikura Ltd.), 26 February, 1999 (26.02.99), Column 4, lines 24 to 26; Column 4, lines 47 to 49; Column 5, lines 34 to 36; Column 6, lines 8 to 9; Figs. 1, 7	1-7
X	ICHINOSE A. et al., "Deposition of Y2O3 buffer layers on biaxially-textured metal substrates," Physica C, Vol. 302, No. 1, 10 June 1998, pp. 51-56, See the whole document	1, 2, 4, 5
A	JP, 10-231122, A (Fujikura Ltd.), 02 September, 1998 (02.09.98) & WO, 98/17846, A1 & EP, 872579, A1	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing
date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 January, 2001 (12.01.01)

Date of mailing of the international search report
23 January, 2001 (23.01.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C30B29/22, H01B12/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C30B1/00-35/00, H01B12/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

y2o3, yttria, buffer, tape, supercond?, ion(w)beam, assist?, ibad, laser, target, depo?,

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-053967, A(株式会社フジクラ), 26. 2月. 1999 (26. 02. 99), 4欄24-26行, 4欄47-49行, 5欄34-36行, 6欄8-9行, 図1, 図7	1-7
X	ICHINOSE A. et al., "Deposition of Y2O3 buffer layers on biaxially-textured metal substrates," Physica C, Vol. 302, No. 1, 10 June 1998, pp. 51-56, See the whole document	1, 2, 4, 5
A	JP, 10-231122, A(株式会社フジクラ), 2. 9月. 1998 (02. 09. 98), & WO, 98/17846, A1 & EP, 872579, A1	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 01. 01

国際調査報告の発送日

23.01.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

五十棲 毅

4G 9440

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



1

1

1